



(19) Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 943 614 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(51) Int. Cl.⁶: C07D 333/20, C07D 307/52,
C07D 207/32, A61K 7/13

(21) Anmeldenummer: 99101073.7

(22) Anmelddatum: 25.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

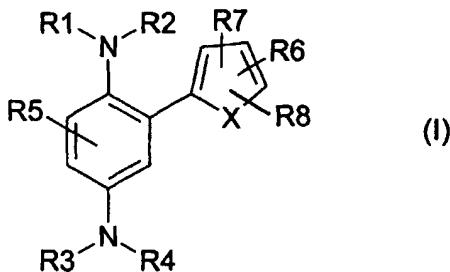
(30) Priorität: 19.03.1998 DE 19812059

(71) Anmelder:
Wella Aktiengesellschaft
64295 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Braun, Hans-Jürgen, Dr.
3182 Überstorf (CH)
• Chassot, Laurent, Dr.
1724 Praroman (CH)

(54) Diaminobenzol-Derivate enthaltende Färbemittel sowie die Diaminobenzol-Derivate

(57) p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

EP 0 943 614 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupfersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz p-Diaminobenzol-Derivate enthalten, sowie neue p-Diaminobenzol-Derivate.

[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenyldiamins zu nennen sind.

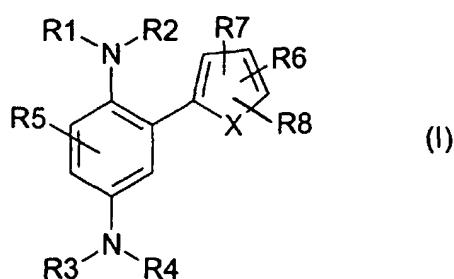
[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechnik, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

[0004] Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen.

[0005] Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

[0006] Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte p-Diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

[0007] Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminobenzol-Derivat der Form



45 worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

50 R1,R2,R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄ Dihydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₂) -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

55 R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe, einer C₁-C₄-Hydroxylalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR₁₀-Gruppe, einer -(CH₂)_p-CO₂R₁₁-Gruppe oder

einer $-(CH_2)_p-R_{12}$ -Gruppe mit $p=1,2,3$ oder 4, einer $-C(R_{13})=NR_{14}$ -Gruppe oder einer $C(R_{16})H-NR_{17}R_{18}$ -Gruppe sind;

R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C_1-C_6 Alkylgruppe oder einer $-C(O)H$ -Gruppe ist;

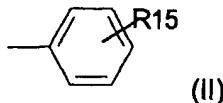
R9 gleich Wasserstoff, einer C_1-C_6 -Alkylgruppe, einer C_1-C_4 -Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

R10 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer $-CO_2R_{11}$ -Gruppe oder einer $-C(O)CH_3$ -Gruppe ist;

R11, R13 und R16 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1-C_4 -Alkylgruppe sind;

R12 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R14, R17 und R18 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C_1-C_4 -Alkylgruppe, einer C_1-C_4 -Hydroxyalkylgruppe, einer C_3-C_4 -Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



20 und

R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthalten.

[0008] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

25 2,5-Diamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-methylamino-(2-thienyl)benzol,

2-Amino-5-dimethylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-dimethylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxy-

ethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-

(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)methylamino-(2-

thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-

thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-

thienyl)benzol, 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methyl-

amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxy-

ethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-

(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-

thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(2-furyl)benzol, 5-

Amino-2-methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-dimethylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-dimethylamino-(2-

furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-

Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)-benzol, 2-Amino-5-(2-

hydroxyethyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-di(2,3-dihydro-

xypropyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxy-

ethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methyl-

amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(pyrrol-2-

yl)benzol, 5-Amino-2-methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-dimethylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-dime-

thylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-

(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-

[0009] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5, R6, R7 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R7 gleich

Wasserstoff und R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH₃, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl (insbesondere R6=R7=Wasserstoff) ist.

[0010] Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen: 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Pyrroldino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0012] Das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0013] Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

[0014] Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenoylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

[0015] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

[0016] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuss oder Unterschuss vorhanden sind.

[0017] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminoben-

zol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yilden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethyl-amino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

[0018] Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

[0019] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöl, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0020] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propanoglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethyierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkytrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethyierte Fettalkohole, oxethyierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethyierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolin-derivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

[0021] Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

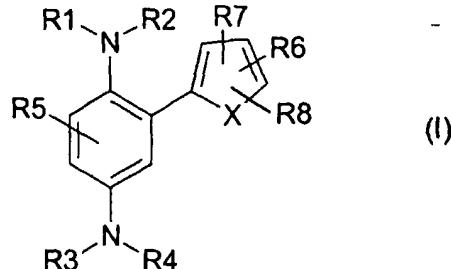
[0022] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

[0023] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haars beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie, zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

[0024] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechnik, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

[0025] Die in dem erfundungsgemäßen Mittel verwendeten Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechnik, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der vorstehend beschriebenen Färbemittel, auf.

5 [0026] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Diaminobenzol-Derivate der Formel (I)



20 worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

25 R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄ Dihydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₂) -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

30 R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

35 R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkylothioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR10-Gruppe, einer -(CH₂)_p-CO₂R11-Gruppe oder einer -(CH₂)_p-R12-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R13)=NR14-Gruppe oder einer C(R16)H-NR17R18-Gruppe sind;

40 R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₆ Alkylgruppe oder einer -C(O)H-Gruppe ist;

45 R9 gleich Wasserstoff, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

R10 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO₂R11-Gruppe oder einer -C(O)CH₃-Gruppe ist;

R11, R13 und R16 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe sind;

R12 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R14, R17 und R18 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind

45



50

und

55 R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, unter der Bedingung, daß, wenn gilt X= Sauerstoff und R1= R2= Methyl, mindestens einer der Reste R3 bis R8 verschieden von Wasserstoff ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

[0027] Unter den neuen p-Diaminobenzol-Derivaten sind die Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5, R6, R7 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Was-

5

CHN-Analyse:			
(C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
berechnet:	45,64	4,60	10,64
gefunden:	45,89	4,68	10,64

10 b. 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol-dihydrochlorid

[0034]

15 Verwendete Borsäure: Furan-2-borsäure
Ausbeute: 1,6 g (63 % der Theorie)
Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

20

CHN-Analyse:			
(C ₁₀ H ₁₂ N ₂ OCl ₂)	% C	% H	% N
berechnet:	48,60	4,89	11,34
gefunden:	48,78	4,48	11,31

c. 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

30 [0035]

Verwendete Borsäure: (3-Acetyl-2-Thienyl)-borsäure
Ausbeute: 1,98g (65 % der Theorie)
Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

35

CHN-Analyse:			
(C ₁₂ H ₁₄ N ₂ OCl ₂ S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,22	4,62	9,18
gefunden:	48,59	4,69	8,58

45 d. 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0036]

50 Verwendete Borsäure: (3-Chlor-2-Thienyl)-borsäure
Ausbeute: 1,7g (56 % der Theorie)
Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

5

CHN-Analyse:			
(C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
berechnet:	45,64	4,60	10,64
gefunden:	45,89	4,68	10,64

10 b. 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol-dihydrochlorid

[0034]

15 Verwendete Borsäure: Furan-2-borsäure
 Ausbeute: 1,6 g (63 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

20 CHN-Analyse:
 (C₁₀H₁₂N₂OCl₂)

	% C	% H	% N
berechnet:	48,60	4,89	11,34
gefunden:	48,78	4,48	11,31

c. 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

30 [0035]

Verwendete Borsäure: (3-Acetyl-2-Thienyl)-borsäure
 Ausbeute: 1,98g (65 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

35

CHN-Analyse:
 (C₁₂H₁₄N₂OCl₂S)

	% C	% H	% N
berechnet:	47,22	4,62	9,18
gefunden:	48,59	4,69	8,58

45 d. 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0036]

Verwendete Borsäure: (3-Chlor-2-Thienyl)-borsäure
 Ausbeute: 1,7g (56 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

55

5

CHN-Analyse:			
(C ₁₀ H ₉ N ₂ ClS)	% C	% H	% N
berechnet:	40,45	3,73	9,41
gefunden:	40,56	3,81	9,41

10

e. 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-y)benzol-dihydrochlorid

[0037]

15

Verwendete Borsäure: 1-tert-Butyloxycarbonyl-pyrrol-2-borsäure
 Ausbeute: 0.32g (13 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

20

CHN-Analyse:			
(C ₁₀ H ₁₃ N ₃ Cl ₂)	% C	% H	% N
berechnet:	48.80	5.32	17.07
gefunden:	48.68	4.98	16.47

25

C. Synthese von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure

30

[0038] Die N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure werden durch Umsetzung von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-brombenzol mit tert-Butyllithium und Trimethylborate dargestellt. Die experimentelle Vorschrift dieser Herstellungsmethode wird von J. M. Tour und J. J. S. Lamba in J. Am. Chem. Soc. 1994, 116 Seite 11723 beschrieben.

35

D. Synthese von 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzolen

[0039] 0,035 g (0,0001 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-1-phenylborsäure aus Stufe C und 0,00015 mol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,005 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,000005 mol) und 0,13 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0040]

50

Verwendete Bromerivat: 2-Brom-5-methylthiophen
 Ausbeute: 0.025 g (71 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

55

b. 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0041]

- 5 Verwendete Bromderivat: 2-Brom-3-methylthiophen
 Ausbeute: 0.025 g (80 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

c. 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

10

[0042]

- Verwendete Bromderivat: 2-Brom-5-nitrothiophen
 Ausbeute: 0.025 g (71 % der Theorie)
 15 Massspektren MH^+ 205 (100)

Beispiel 2: Synthese von 2-N-substituierten-Amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzolen (Allgemeine Synthesevorschrift)

A. Synthese von 2-Fluor-5-nitro-1-(2-thienyl)-benzol

- 20 [0043] 1,75 g (0,01 mol) 1-Chlor-2-fluoro-5-nitrobenzol und 0,013 mol Thiophen-2-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter
 25 Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.
 Es werden 1,24 g (56 % der Theorie) 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol mit einem Schmelzpunkt von 65 °C erhalten.

B. Synthese von 2-N-substituierten 2-Amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzolen

- 30 [0044] 0,56 g (0,0025 mol) 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol aus Stufe A und 5 ml des entsprechenden Amins werden in 5 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 50 g Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethanol (50:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

40

a. 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0045]

- 45 Verwendetes Amin: Dimethylamin
 Ausbeute: 0,58 g (77 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 232 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

50

CHN-Analyse:			
$(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S})$	% C	% H	% N
berechnet:	49,48	5,54	9,61
gefunden:	48,65	5,48	9,39

b. 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0046]

- 5 Verwendetes Amin: Pyrrolidin
 Ausbeute: 0,69 g (69 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 205 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

10

CHN-Analyse:				
	(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
15	berechnet:	52,99	5,72	8,83
	gefunden:	52,58	5,93	8,59

c. 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

20 [0047]

- Verwendetes Amin: Diethanolamin
 Ausbeute: 0,76 g (87 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

25

CHN-Analyse:				
	(C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cl ₂ S)	% C	% H	% N
30	berechnet:	47,86	5,74	7,97
	gefunden:	47,65	5,67	7,83

35 d. 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0048]

- 40 Verwendetes Amin: Ethanolamin
 Ausbeute: 0,95 g (87 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

45

CHN-Analyse:				
	(C ₁₂ H ₁₆ N ₂ OCl ₂ S)	% C	% H	% N
50	berechnet:	46,91	5,25	9,12
	gefunden:	47,1	5,32	9,16

e. 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0049]

- 55 Verwendetes Amin 2-Methoxyethylamin
 Ausbeute: 0,60 g (79 % der Theorie)
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

5

CHN-Analyse:			
(C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ OS)	% C	% H	% N
berechnet:	48,60	5,65	8,72
gefunden:	51,00	6,37	8,08

10

f. 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0050]

15

Verwendetes Amin 2,3-Dihydroxypropylamin

Ausbeute: 0,71 g (85 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

20

CHN-Analyse:			
(C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ S)	% C	% H	% N
berechnet:	46,3	5,38	8,31
gefunden:	48,80	6,21	8,20

25

Beispiel 3: Synthese von 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol

30

[0051] 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methyl-4-nitroanilin und 0,013 mol Thiophen-2-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

35

Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

40

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge-
tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Ausbeute: 0,2 g (10 % der Theorie)

45

CHN-Analyse:			
(C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,66	5,09	10,11
gefunden:	44,64	5,58	10,57

50

Beispiel 4: Synthese von 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol

55

[0052] 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methoxy-4-nitroanilin und 0,013 mol Thiophen-2-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter

EP 0 943 614 A2

Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge-tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Ausbeute: 0,53 g (30 % der Theorie)

10

15

CHN-Analyse:				
	(C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OS)	% C	% H	% N
	berechnet:	45,06	4,81	9,55
	gefunden:	42,92	5,29	9,26

20 Beispiele 5 bis 71: Haarfärbemittel

[0053] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

25

30

35

0,0125 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
0,0125 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
10,0 g	Kaliummoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Isopropanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0g	Wasser

[0054] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

45

50

55

Tabelle 1:

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung	
5	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau	
10	6	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
15	7	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phénol	rot
20	8	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
25	9	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol	dunkelblond
30	10	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diaminobenzol	dunkelblau
35	11	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphthol	dunkelrotblau
40	12	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Hydroxy-1,3-benzodioxol	dunkelblond
45	13	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol	dunkelrotblau
50	14	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)pyridin*-2HCl	dunkelblau

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50	15 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 16 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 17 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 18 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 19 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 20 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 21 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 22 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl 23 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Di-(2,4-diamino-phenoxy)propan*4H I 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol 5-((2-hydroxyethyl)-amino)2-methyl-phenol 1,5-Dihydroxy-naphthalin 1,7-Dihydroxy-naphthalin 5-((2-Hydroxyethyl)-amino)-1,3-bezodioxol*HCl Essigsäure-(2-methyl-naphthalin-1-yl)-ester 5,6-Dihydroxy-1H-indol	dunkelblau dunkelblau blond rot blau rot blau dunkelblond violet blond

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
5	24	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
10	25	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
15	26	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
20	27	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
25	28	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol *2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
30	29	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol *2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
35	30	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol *2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
40	31	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol *2HCl	Resorcin	dunkelblond
45	32	2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
50				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
5 33	2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
10 34	2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
15 35	2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
20 36	2-Di(2-Hydroxyethyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blaurot
25 37	2-Di(2-Hydroxyethyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau
30 38	2-Di(2-Hydroxyethyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
35 39	2-Di(2-Hydroxyethyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
40 40	2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
45 41	2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	3-Aminophenol	grau

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
42	2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
43	1,3-Dihydroxybenz2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	1,3-Dihydroxy-phenol	blond
44	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
45	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	3-Aminophenol	grau
46	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
47	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	1,3-Dihydroxy-phenol	blond
48	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
49	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau
50	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
51	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5- amino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
52	2-(2-Methoxyethyl)amino-5- amino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl	2-Amino-4-(2- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	blau
53	2-(2-Methoxyethyl)amino-5- amino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau
54	2-(2-Methoxyethyl)amino-5- amino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl- phenol	rot
55	2-(2-Methoxyethyl)amino-5- amino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
56	2-(2,3-Dihydroxypropyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)-benzol*2HCl	2-Amino-4-(2- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	blau
57	2-(2,3-Dihydroxypropyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)-benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
5	58	2-(2,3-Dihydroxypropyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)-benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl- phenol	rot
10	59	2-(2,3-Dihydroxypropyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)-benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
15	60	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol- 2-yl)benzol-dihydrochlorid	2-Amino-4-(2- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	blau
20	61	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol- 2-yl)benzol-dihydrochlorid	3-Aminophenol	grau
25	62	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol- 2-yl)benzol-dihydrochlorid	5-Amino-2-methyl- phenol	rot
30	63	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol- 2-yl)benzol-dihydrochlorid	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
35	64	2,5-Diamino-4-methoxy-1- (2-thienyl)-benzol	2-Amino-4-(2- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	blau
40	65	2,5-Diamino-4-methoxy-1- (2-thienyl)-benzol- dihydrochlorid	3-Aminophenol	blau-grün
45	66	2,5-Diamino-4-methoxy-1- (2-thienyl)-benzol- dihydrochlorid	5-Amino-2-methyl- phenol	violett
50				

Tabelle 1: (Fortsetzung)

5	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
10	67	2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	1,3-Dihydroxy-benzol	violett
15	68	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
20	69	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	3-Aminophenol	grau
25	70	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
30	71	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
35				

40 **Beispiele 72 bis 83: Haarfärbemittel**

[0055] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

45

50

55

0,0000125 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 2
0,0000125 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2
0,01g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
0,01g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
0,01g	Ethanol
0,003 g	Ascorbinsäure
ad 1,0 g	Wasser

[0056] 1 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen Was-

EP 0 943 614 A2

serstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

5

Tabelle 2

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
72	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol	dunkelblau
73	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphtol	blau
74	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
75	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
76	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol	dunkelblau
77	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphtol	blau
78	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
79	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
80	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol	dunkelblau
81	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphtol	blau
82	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
83	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond

40 Beispiele 84 bis 124: Haarfärbemittel

[0057] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

45

0,000625 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 3
0,000625 mol	Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 3
0,001250 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Isopropanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

[0058] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

5

Tabelle 3:

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
84	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
85	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	blond
86	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	5-((2-Hydroxyethyl)-amino)-1,3-benzodioxol-hydrochlorid	dunkelblond - olivgrün
87	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diaminobenzol	5-Amino-2-methyl-phenol	rotblau
88	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	3-Amino-phenol	grau

45

50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
89	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau
90	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diaminobenzol	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
91	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
92	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	blond
93	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	dunkelblond - olivgrün
94	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	5-Amino-2-methyl-phenol	violett
95	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	3-Amino-phenol	grau-rot
96	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau

Tabelle 3 (Fortsetzung)

5	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
10	97	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 1,4-Diamino- 2-methyl-benzol	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
15	98	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di(2- hydroxyethyl)amino-anilin- sulfat	2-Amino-4-(2'- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	dunkelblau
20	99	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di-(2- hydroxyethyl)amino-anilin- sulfat	1,3-Dihydroxy-2- methyl-benzol	braun
25	100	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di-(2- hydroxyethyl)amino-anilin- sulfat	5-((2-Hydroxy- ethyl)amino)-1,3- benzodioxol*HCl	dunkelblond - olivgrün
30	101	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di-(2- hydroxyethyl)amino-anilin- sulfat	5-Amino-2-methyl- phenol	violett
35	102	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di-(2- hydroxyethyl)amino-anilin- sulfat	3-Amino-phenol	grau-blau
40				
45				
50				

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
5	103	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di-(2-hydroxyethyl)amino- anilin-sulfat	1,3-Diamino-4-(2- hydroxyethoxy)- benzol	dunkelblau
10	104	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Di-(2-hydroxyethyl)amino- anilin-sulfat	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
15	105	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	2-Amino-4-(2'- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	violett
20	106	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	1,3-Dihydroxy-2- methyl-benzol	blond
25	107	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	5-((2-Hydroxy- ethyl)amino)-1,3- benzodioxol*HCl	blond - olivgrün
30	108	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino- phenol	5-Amino-2-methyl- phenol	rot
35				
40				
45				

50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
109	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	3-Amino-phenol	braun
110	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	1,3-Diamino-4-(2- hydroxyethoxy)- benzol	dunkelblau
111	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
112	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino- pyrimindin-sulfat	2-Amino-4-(2'- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	dunkelblau
113	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino- pyrimindin-sulfat	1,3-Dihydroxy-2- methyl-benzol	rot
114	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino- pyrimindin-sulfat	5-((2-Hydroxy- ethyl)amino)-1,3- benzodioxol*HCl	grau-grün

50

55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
115	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 2,4,5,6- Tetraamino-pyrimindin- sulfat	5-Amino-2-methyl- phenol	violett
116	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 2,4,5,6- Tetraamino-pyrimindin- sulfat	3-Amino-phenol	braun
117	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 2,4,5,6- Tetraamino-pyrimindin- sulfat	1,3-Dihydroxy- benzol	hellbraun
118	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4,5-Diamino- 1-(2-hydroxy-ethyl)-1H- pyrazol-sulfat	2-Amino-4-(2'- hydroxyethyl)- amino-anisolsulfat	dunkelviolett
119	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)- benzol*2HCl / 4,5-Diamino- 1-(2-hydroxy-ethyl)-1H- pyrazol-sulfat	1,3-Dihydroxy-2- methyl-benzol	hellrot

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
120	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	braun-rot
121	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat	5-Amino-2-methylphenol	rot
122	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat	3-Amino-phenol	rot
123	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	violett
124	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat	1,3-Dihydroxybenzol	hellrot

Beispiel 125: Haarfärbemittel

[0059] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

55

0,160 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
---------	--------------------------------------

(fortgesetzt)

	0,160 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat
5	0,137 g	1,3-Dihydroxy-benzol
	0,100 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
	0,100 g	2-Amino-5-methyl-phenol
	10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10	10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
	10,000 g	Isopropanol
	0,300 g	Ascorbinsäure
15	ad 100,000 g	Wasser

[0060] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Was-serstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Ein-wirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine blonde Färbung erhalten.

Beispiel 126: Haarfärbemittel

[0061] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
30	0,300 g	5-Amino-2-methylphenol
	0,600 g	4-Amino-3-methylphenol
	0,600 g	4-Amino-phenol
35	0,100 g	α-Naphtol
	0,200 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
	10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
40	10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
	10,000 g	Isopropanol
	0,300 g	Ascorbinsäure
45	ad 100,000 g	Wasser

[0062] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Was-serstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Ein-wirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine rote Färbung erhalten.

Beispiel 127: Haarfärbemittel

[0063] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

55

5	0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
	0,040 g	5-Amino-2-methylphenol
	0,090 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
	0,030 g	3-Aminophenol
10	0,030 g	1,3-Dihydroxy-benzol
	0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
	0,100 g	4-Amino-5-methylphenol
15	0,200 g	2-Amino-3-methylphenol
	0,100 g	2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid
	0,010 g	4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
	0,020 g	2-Amino-4,6-dinitrophenol
20	0,100 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
	10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
	10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
25	10,000 g	Isopropanol
	0,300 g	Ascorbinsäure
	ad 100,000 g	Wasser

30 [0064] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

35 Beispiel 128: Haarfärbemittel

[0065] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

40	0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
	0,040 g	5-Amino-2-methylphenol
	0,050 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
	0,030 g	3-Aminophenol
	0,030 g	1,3-Dihydroxy-benzol
	0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
45	0,100 g	4-Amino-5-methylphenol
	0,200 g	2-Amino-3-methylphenol
	0,100 g	2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid
	0,010 g	4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
50	0,020 g	2-Amino-4,6-dinitrophenol
	0,100 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
55		

(fortgesetzt)

5	10,000 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
	10,000 g	Isopropanol
	0,300 g	Ascorbinsäure
	ad 100,000 g	Wasser

- 10 [0066] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

15 Beispiel 129: Haarfärbemittel

[0067] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

20	0,220 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
	0,100 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat
	0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
25	0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
	0,004 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
	0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
30	0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
	0,008 g	4-Amino-3-methylphenol
	10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
35	10,000 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
	10,000 g	Isopropanol
	0,300 g	Ascorbinsäure
	ad 100,000 g	Wasser

- 40 [0068] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

45 Beispiel 130: Haarfärbemittel

[0069] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

50	0,220 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
55	0,100 g	4-Di-(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat
	0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
	0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol

(fortgesetzt)

5	0,015 g 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
	0,020 g 1,3-Dihydroxy-benzol
	0,040 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
	0,008 g 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat
	10,000 g Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10	10,000 g Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
	10,000 g Isopropanol
	0,300 g Ascorbinsäure
	ad 100,000 g Wasser

15

[0070] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

20

Beispiel 131: Haarfärbemittel

[0071] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

25

30	0,320 g 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
	0,020 g 5-Amino-2-methylphenol
	0,010 g 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
	0,015 g 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
	0,020 g 1,3-Dihydroxy-benzol
35	0,040 g 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
	0,008 g 4-Amino-2-(aminomethyl)phenol-dihydrochlorid
	10,000 g Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
	10,000 g Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
	10,000 g Isopropanol
	0,300 g Ascorbinsäure
	ad 100,000 g Wasser

45

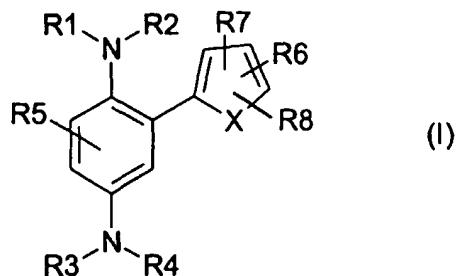
[0072] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

50

[0073] Alle Gewichtsangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

- 55 1. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminobenzol-Derivat der Formel (I)



15 worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

20 R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄ Dihydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₂) -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

25 R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR10-Gruppe, einer -(CH₂)_p-CO₂R11-Gruppe oder einer (CH₂)_p-R12-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R13)=NR14-Gruppe oder einer C(R16)H-NR17R18-Gruppe sind;

30 R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₆ Alkylgruppe oder einer -C(O)H-Gruppe ist;

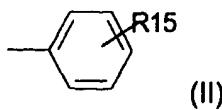
R9 gleich Wasserstoff, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

35 R10 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO₂R11-Gruppe oder einer -C(O)CH₃-Gruppe ist;

R11, R13 und R16 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe sind;

40 R12 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R14, R17 und R18 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

50 R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) einer oder mehrere der Reste R5 bis R8 gleich Wasserstoff sind.
- 55 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) die Reste R1, R2, R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) R7 gleich Wasserstoff und

R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH₃, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl ist.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) die Reste R7 und R6 gleich Wasserstoff sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.
15. 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.
45. 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es außer dem 1,4-Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.
50. 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Oxidationsfärbemittel jeweils in einer Gesamtmerige von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind..
55. 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 aufweist.

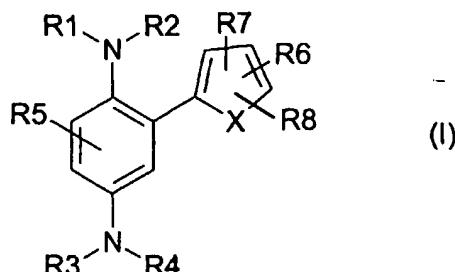
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels oder einer Emulsion vorliegt.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.

5

15. Diaminobenzol-Derivat der Formel (I)

10



15

20

worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

25 R1,R2,R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄ Dihydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

30 R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Alkoxygruppe ist;

35 R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkylothioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH₃-Gruppe, einer -C(O)CF₃-Gruppe, einer -Si(CH₃)₃-Gruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR₁₀-Gruppe, einer -(CH₂)_p-CO₂R₁₁-Gruppe oder einer -(CH₂)_p-R₁₂-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R₁₃)=NR₁₄-Gruppe oder einer C(R₁₆)H-NR₁₇R₁₈-Gruppe sind;

40 R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₆-Alkylgruppe oder einer -C(O)H-Gruppe ist;

45 R9 gleich Wasserstoff, einer C₁-C₆-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

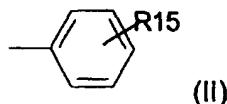
R10 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO₂R₁₁-Gruppe oder einer -C(O)CH₃-Gruppe ist;

R11, R13 und R16 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe sind;

R12 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R14, R17 und R18 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind

50



und

55 R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, unter der Bedingung, daß, wenn gilt X= Sauerstoff und R1= R2= Methyl, mindestens einer der Reste R3 bis R8 verschieden von Wasserstoff ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

16. p-Diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß (i) eine oder mehrere der Restgruppen R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ und R₈ gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R₁, R₂, R₃ und R₄ gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R₇ gleich Wasserstoff und R₆ gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH₃, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl ist.

5

17. p-Diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß es ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Ryrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Hydroxy-ethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 0 943 614 A3



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(51) Int. Cl.⁷: C07D 333/20, C07D 307/52,
C07D 207/32, A61K 7/13,
C07D 207/335, C07D 333/22,
C07D 333/28, C07D 333/42,
C07D 333/44

(43) Veröffentlichungstag A2:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(21) Anmeldenummer: 99101073.7

(22) Anmeldetag: 25.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

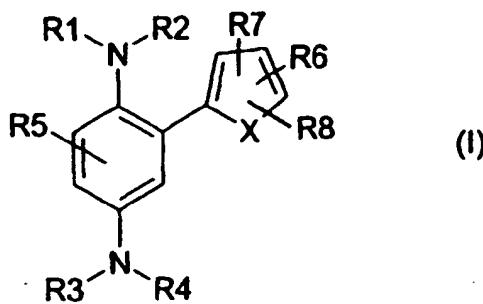
(30) Priorität: 19.03.1998 DE 19812059

(71) Anmelder:
Wella Aktiengesellschaft
64295 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Braun, Hans-Jürgen, Dr.
3182 Überstorf (CH)
• Chassot, Laurent, Dr.
1724 Praroman (CH)

(54) Diaminobenzol-Derivate enthaltende Färbemittel sowie die Diaminobenzol-Derivate

(57) p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, was- serlösliche Salze,



sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxida-
tiven Färbung von Fasern.

EP 0 943 614 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 1073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI6)						
X	EP 0 604 353 A (NEUROSEARCH A/S, DEN.) 29. Juni 1994 (1994-06-29) * Seite 13, Spalte 23, Zeile 31 - Zeile 48 *	15-17	C07D333/20 C07D307/52 C07D207/32 A61K7/13 C07D207/335						
Y	DE 25 18 393 A (HENKEL UND CIE. G.M.B.H., GER.) 4. November 1976 (1976-11-04) * Seite 11; Beispiele 1-12; Tabelle 1 *	1-17	C07D333/22 C07D333/28 C07D333/42 C07D333/44						
Y	US 5 122 611 A (TANAKA MITSUGU ET AL.) 16. Juni 1992 (1992-06-16) * Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 3, Zeile 2 *	1-17							
Y	US 5 261 926 A (G. LANG ET AL.) 16. November 1993 (1993-11-16) * Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 27 * * Spalte 4, Zeile 16,23 *	1-17							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI6)									
C07D A61K									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchator</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>30. März 2000</td> <td>Paisdor, B</td> </tr> </table>				Recherchator	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	30. März 2000	Paisdor, B
Recherchator	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	30. März 2000	Paisdor, B							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument							
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 1073

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

30-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0604353	A	29-06-1994		AT 167862 T AU 679697 B AU 5220193 A CA 2112081 A DE 69319413 D DE 69319413 T FI 935801 A JP 6293742 A NO 934759 A NZ 250477 A US 5441969 A ZA 9309528 A		15-07-1998 10-07-1997 07-07-1994 24-06-1994 06-08-1998 28-01-1999 24-06-1994 21-10-1994 24-06-1994 26-07-1995 15-08-1995 08-08-1994
DE 2518393	A	04-11-1976		KEINE		
US 5122611	A	16-06-1992		JP 3079672 A		04-04-1991
US 5261926	A	16-11-1993		FR 2673533 A AT 123935 T CA 2062280 A DE 69203003 D DE 69203003 T EP 0502784 A ES 2073876 T JP 4360818 A		11-09-1992 15-07-1995 06-09-1992 27-07-1995 09-11-1995 09-09-1992 16-08-1995 14-12-1992

EPO FORM P041

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82